

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 9 日
Date of Application:

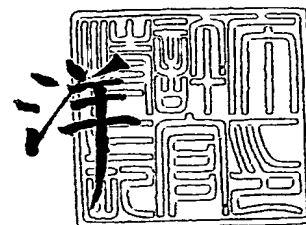
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 8 3 9 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 6 8 3 9 9]

出 願 人 住友精密工業株式会社
Applicant(s): 大阪府

2 0 0 5 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 4 1 9 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 ISPP03P010
【提出日】 平成15年10月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L101/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
 【氏名】 片桐 一彰
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府和泉市あゆみ野二丁目7番1号 大阪府立産業技術総合研
 究所内
 【氏名】 垣辻 篤
【特許出願人】
 【識別番号】 000183369
 【氏名又は名称】 住友精密工業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000205627
 【氏名又は名称】 大阪府
【代理人】
 【識別番号】 100075535
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 池条 重信
 【電話番号】 06-6231-5783
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 088880
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0001074

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体からなる放電プラズマ焼結体中に、長鎖状のカーボンナノチューブが網状に分散一体化し、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項 2】

セラミックス粉体の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下、金属粉体の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散複合体。

【請求項 3】

カーボンナノチューブは、重量比で90wt%以下の含有である請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項 4】

セラミックス粉体は、アルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化けい素、窒化けい素のうち、1種または2種以上である請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項 5】

金属粉体は、純アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、銅、銅合金のうち、1種または2種以上である請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項 6】

セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体と、10wt%以下の長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散する工程、分散材を放電プラズマ焼結する工程とを有する、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項 7】

セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体と、長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散する工程、分散剤を用いて前記粉体とカーボンナノチューブとを湿式分散させる工程、乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結する工程とを有する、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項 8】

混練分散材を放電プラズマ焼結する工程が、低圧下で低温のプラズマ放電を行い、その後高圧下で低温の放電プラズマ焼結を行う2工程である請求項6又は請求項7に記載のカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項 9】

混練分散する長鎖状カーボンナノチューブは、予めカーボンナノチューブのみを放電プラズマ処理したものである請求項6又は請求項7に記載のカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】カーボンナノチューブ分散複合材料とその製造方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、アルミナなどの耐腐食性、耐熱性を有するセラミックスの特徴を生かしつつ電気伝導性と熱伝導性並びに優れた強度特性を付与した複合材料に関し、長鎖状のカーボンナノチューブをセラミックスや金属粉体の焼結体内に網状に分散させたカーボンナノチューブ分散複合材料とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、カーボンナノチューブを用いて種々の機能を持たせた複合材料が提案されている。例えば、優れた強度と成形性並びに導電性を兼ね備えた成形体を目的として、平均直径が1~45nm、平均アスペクト比が5以上であるカーボンナノチューブを、炭素繊維、金属被覆炭素繊維、カーボン粉末、ガラス繊維などの充填材を混練したエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの樹脂中に分散させたカーボン含有樹脂組成物を加工、成形して得ることが提案されている。

【特許文献1】特開2003-12939

【0003】

また、アルミニウム合金材の熱伝導率、引っ張り強度を改善する目的で、アルミニウム合金材の含有成分である、Si, Mg, Mnの少なくとも一種を、カーボンナノ繊維と化合させ、カーボンナノ繊維をアルミニウム母材に含有させたアルミニウム合金材が提案されている。これは、カーボンナノ繊維を0.1~5vol%溶融アルミニウム合金材内に混入し、混練した後ピレットとし、該ピレットを押出成形して得られたアルミニウム合金材の押出型材として提供されている。

【特許文献2】特開2002-363716

【0004】

さらに、燃料電池のセパレータ等に適用できる成形性に優れた高導電性材料を目的として、PPSやLCP等の流動性に優れた熱可塑性樹脂に金属化合物(ホウ化物:TiB₂、WB、MoB、CrB、AlB₂、MgB、炭化物:WC、窒化物:TiN等)およびカーボンナノチューブを適量配合することにより、成形性と導電性を両立させた樹脂成形体が提案されている。

【特許文献3】特開2003-34751

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述の樹脂中やアルミニウム合金中に分散させようとするカーボンナノチューブは、得られる複合材料の製造性や所要の成形性を得ることを考慮して、できるだけ長さの短いものが利用されて、分散性を向上させており、カーボンナノチューブ自体が有するすぐれた電気伝導と熱伝導特性を有効に活用しようとするものでない。

【0006】

この発明は、例えばアルミナなどの耐腐食性、耐熱性を有するセラミックスの特徴を生かし、これに電気伝導性と熱伝導性を付与した複合材料の提供を目的とし、セラミックスや金属粉体基材の有する特性とともにカーボンナノチューブ自体が有するすぐれた電気伝導と熱伝導特性並びに強度特性をできるだけ活用したカーボンナノチューブ分散複合材料とその製造方法の提供を目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明者らは、カーボンナノチューブを基材中に分散させた複合材料において、カーボンナノチューブの電気伝導特性と熱伝導特性並びに強度特性を有効利用できる構成について種々検討した結果、長鎖状のカーボンナノチューブ(カーボンナノチューブのみを予め放電プラズマ処理したものを含む)を焼成可能なセラミックスや金属粉体とボールミルで混

練分散し、これを放電プラズマ焼結にて一体化することで、焼結体内に網状にカーボンナノチューブを巡らせることができ、前記目的を達成できることを知見し、この発明を完成した。

【0008】

すなわち、この発明は、絶縁性のセラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体からなる放電プラズマ焼結体中に、長鎖状のカーボンナノチューブが網状に分散一体化し、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有することを特徴とするカーボンナノチューブ分散複合材料である。

【0009】

また、この発明は、セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体と、長鎖状カーボンナノチューブ(カーボンナノチューブのみを予め放電プラズマ処理したものを含む)とを、ボールミルで混練分散する工程、あるいはさらに分散剤を用いて前記粉体とカーボンナノチューブとを湿式分散させる工程、乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結する工程とを有することを特徴とするカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

この発明による複合材料は、耐腐食性、耐熱性に優れるアルミナ、ジルコニア等のセラミックス粉体、耐食性や放熱性にすぐれた純アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの金属粉体の焼結体を基体とすることで、前記材料自体が本来的に腐食性や高温環境下でのすぐれた耐久性を有しており、これに長鎖状カーボンナノチューブを均一に分散させたことにより、カーボンナノチューブ自体が有するすぐれた電気伝導と熱伝導特性並びに強度とを併せて、所要特性の増強、相乗効果、あるいは新たな機能を発揮させることができる。

【0011】

この発明による複合材料は、セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体と長鎖状カーボンナノチューブを、ボールミルで混練分散させて、分散材を放電プラズマ焼結するという比較的簡単な製法で製造でき、例えば、腐食、高温環境下での電極や発熱体、配線材料、熱伝導度を向上させた熱交換器やヒートシンク材料、ブレーキ部品として応用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

この発明において、使用するセラミックス粉体には、アルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化けい素、窒化けい素等の公知の高機能セラミックスを採用することができる。耐腐食性、耐熱性等の必要とする機能を発揮する公知の機能性セラミックスを採用するとよい。

【0013】

セラミックス粉体の粒子径としては、必要な焼結体を形成できる焼結性を考慮したり、カーボンナノチューブとの混練分散時の解砕能力を考慮して決定するが、およそ $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、例えば大小数種の粒径とすることもでき、粉体種が複数でそれぞれ粒径が異なる構成も採用でき、単独粉体の場合は $5\mu\text{m}$ 以下、さらに $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0014】

この発明において、使用する金属粉体には、純アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、銅、銅合金等を採用することができる。耐腐食性、熱伝導性、耐熱性等の必要とする機能を発揮する公知の機能性金属を採用するとよい。

【0015】

金属粉体の粒子径としては、必要な焼結体を形成できる焼結性、並びにカーボンナノチューブとの混練分散時の解砕能力を有するおよそ $50\mu\text{m}$ 以下、さらに $20\mu\text{m}$ 以下の粒子径のものが好ましく、大小数種の粒径とすることもでき、粉体種が複数でそれぞれ粒径が異なる構成も採用でき、単独粉体の場合は $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0016】

この発明において、使用する長鎖状のカーボンナノチューブは、文字どおりカーボンナノチューブが連なり長鎖を形成したもので、これらが絡まったりさらには繭のような塊を形成しているもの、あるいはカーボンナノチューブのみを放電プラズマ処理して得られる繭や網のような形態を有するものを用いる。

【0017】

この発明による複合材料において、カーボンナノチューブの含有量は、所要形状や強度を有する焼結体が形成できれば特に限定されるものでないが、セラミックス粉体又は金属粉体の種や粒径を適宜選定することで、例えば重量比で90wt%以下を含有させることが可能である。

【0018】

この発明によるカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法は、

- (1) セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体と、長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散する工程、
- (2) 分散剤を用いて前記粉体とカーボンナノチューブとを湿式分散させる工程、
- (3) 乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結する工程とを有する。

【0019】

ボールミルで混練分散する工程は、前述の長鎖状のカーボンナノチューブをセラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体でほぐし解砕することが重要であり、予めカーボンナノチューブのみを放電プラズマ処理した場合は、特に粉体粒径やボール粒径を選定して解砕能を向上させる条件設定を行う必要がある。

【0020】

湿式分散させる工程は、公知の非イオン系分散剤、陽陰イオン系分散剤を添加して超音波、ボールミルを用いて分散させることができ、前記の乾式分散時間の短縮や高効率化を図ることができる。また、湿式分散後のスラリーを乾燥させる方法は、公知の熱源やスピン法を適宜採用できる。

【0021】

放電プラズマ焼結(処理)する工程は、カーボン製のダイとパンチの間に乾燥した混練分散材を装填し、上下のパンチで加圧しながら直流パルス電流を流すことにより、ダイ、パンチ、および被処理材にジュール熱が発生し、混練分散材を焼結する方法であり、パルス電流を流すことで粉体と粉体、カーボンナノチューブの間で放電プラズマが発生し、粉体とカーボンナノチューブ表面の不純物などが消失して活性化されるなど等の作用により焼結が円滑に進行する。

【0022】

この発明において、放電プラズマ焼結は、用いるセラミックス粉体や金属粉体の通常の焼結温度より低温で処理することが好ましい。また、特に高い圧力を必要とせず、焼結時、比較的低圧、低温処理となるように条件設定することが好ましい。また、上記の混練分散材を放電プラズマ焼結する工程において、まず低圧下で低温のプラズマ放電を行い、その後高圧下で低温の放電プラズマ焼結を行う2工程とすることも好ましい。

【実施例】**【0023】****実施例1**

平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ のアルミナ粉体と、長鎖状のカーボンナノチューブを、アルミナ製のボールとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、5wt%のカーボンナノチューブを配合し、予め十分に分散処理したアルミナ粉体を配合し、それらの粉末同士をドライ状態で96時間の混練分散を行った。

【0024】

さらに、分散剤として非イオン性界面活性剤(トリトンX-100、1wt%)を加え、2時間以上、超音波をかけて湿式分散した。得られたスラリーをろ過して乾燥させた。

【0025】

乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1300℃～1500℃で5分間のプラズマ固化した。その際、昇温速度は100℃/Min、230℃/Minとし、15～40MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率を測定し、図1、図2の結果を得た。

【0026】

実施例2

平均(ピーク)粒子径10 μ m以下の純チタン粉体と、平均粒子径30 μ mの純チタン粉体を種々割合で混ぜた純チタン粉体と、10wt%の長鎖状のカーボンナノチューブを、チタン製のボウルとボールを用いたボールミルで、ドライ状態で100時間以上の混練分散を行った。

【0027】

混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1400℃で5分間の放電プラズマ焼結した。その際、昇温速度は250℃/Minとし、10MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率を測定した結果、750～1000 Siemens/mとなった。

【0028】

実施例3

カーボンナノチューブだけを予め放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1400℃で5分間の放電プラズマ処理した。得られた網状のカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真図を図3に示す。

【0029】

平均粒子径0.5 μ mのアルミナ粉体と、上記カーボンナノチューブを、アルミナ製のボウルとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、5wt%のカーボンナノチューブを配合し、次いで十分に分散させたアルミナ粉体を配合し、ドライ状態で96時間の混練分散を行った。さらに、実施例1と同様の超音波湿式分散した。得られたスラリーをろ過して乾燥させた。

【0030】

乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1400℃で5分間のプラズマ固化した。その際、昇温速度は200℃/Minとし、初め15MPa、次いで30MPaの圧力を負荷した。得られた複合材料の電気伝導率は、実施例1と同様範囲であった。得られた複合材料の電子顕微鏡写真図を図4に示す。

【産業上の利用可能性】

【0031】

この発明によるカーボンナノチューブ分散複合材料は、例えば、セラミックス粉体を用いて、耐腐食性、耐高温特性に優れた電極材料、発熱体、配線材料、熱交換器、ブレーキ部品などを製造することができる。また、セラミックス粉体、アルミニウム合金粉体を用いて高熱伝導度に優れた熱交換器やヒートシンクなどを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】 プラズマ焼結温度と電気伝導率との関係を示すグラフである。

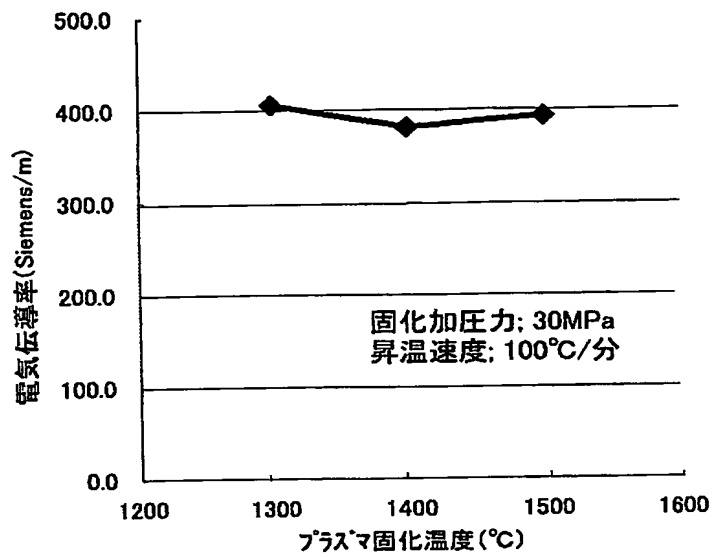
【図2】 焼結加圧力と電気伝導率との関係を示すグラフである。

【図3】 この発明による繭状のカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真の模式図である。

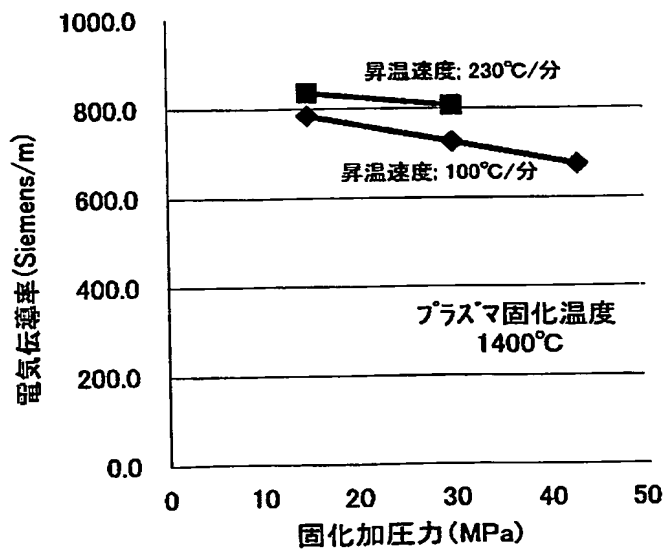
【図4】 この発明によるカーボンナノチューブ分散複合材料の電子顕微鏡写真の模式図である。

【書類名】 図面

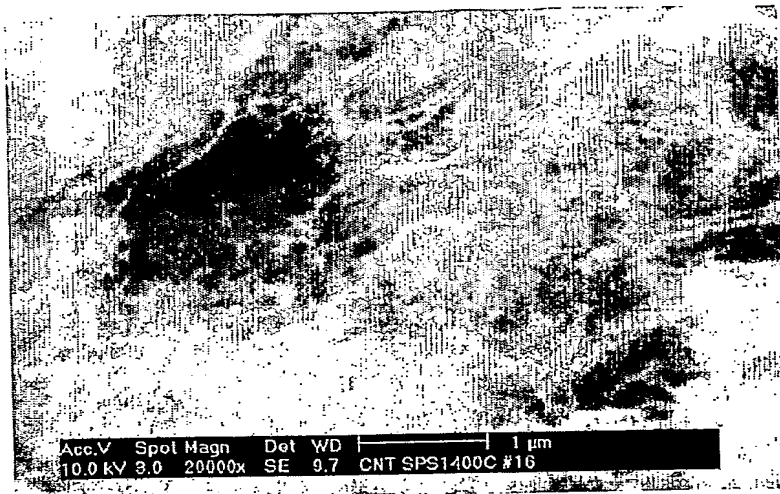
【図 1】



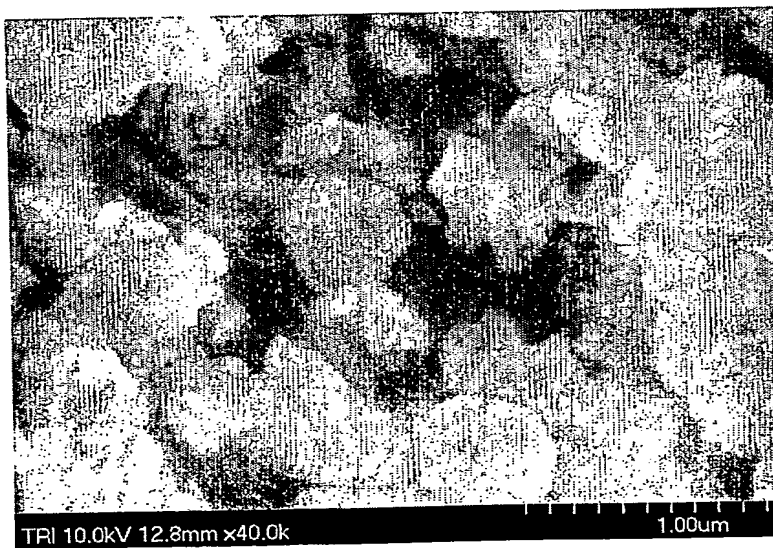
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 カーボンナノチューブ自体が有するすぐれた電気伝導と熱伝導特性並びに強度特性をできるだけ活用し、アルミナなどの耐腐食性、耐熱性を有するセラミックスの特徴を生かしたカーボンナノチューブ分散複合材料とその製造方法の提供。

【解決手段】 長鎖状のカーボンナノチューブ(カーボンナノチューブのみを予め放電プラズマ処理したものを含む)を焼成可能なセラミックスや金属粉体とボールミルで混練分散し、これを放電プラズマ焼結にて一体化することで、焼結体内に網状にカーボンナノチューブを巡らせることができ、セラミックスや金属粉体基材の有する特性とともにカーボンナノチューブの電気伝導特性と熱伝導特性並びに強度特性を有効利用できる。

【選択図】 図4

特願 2003-368399

出願人履歴情報

識別番号

[000183369]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1991年 1月17日
住所変更
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号
住友精密工業株式会社

特願 2003-368399

出願人履歴情報

識別番号

[000205627]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号

氏名

大阪府

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016495

International filing date: 29 October 2004 (29.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-368399
Filing date: 29 October 2003 (29.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.